

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-225529

(43)Date of publication of application : 07.09.1990

---

(51)Int.Cl. C08J 3/12  
// C08L 27:06

---

(21)Application number : 01-280477

(71)Applicant : KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 27.10.1989

(72)Inventor : UKU KYOJI  
UEDA MASAHIRO  
MURAKAMI TETSUYA  
HIROKAWA NORIO

---

(30)Priority

Priority number : 63288605 Priority date : 14.11.1988 Priority country : JP

---

(54) PRODUCTION OF PARTICULATE PASTE VINYL CHLORIDE RESIN

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title resin having an excellent ability to form a sol and good flow by drying and granulating an aqueous dispersion of paste PVC with a spray dryer by using air of a specified absolute humidity and specified inlet and outlet temperatures so that the water content and the mean particle diameter may fall within specified ranges.

CONSTITUTION: A process for drying and granulating a suspension, polymerized or emulsion-polymerized aqueous paste PVC dispersion with a spray dryer is performed by using air of an absolute humidity of 0.007-0.014kg water/kg air, an inlet temperature of the drying air  $\leq 100^{\circ}$  C and an outlet temperature  $\leq 53^{\circ}$  C so that the obtained particulate resin may have a water content of 0.1-0.5% and a mean particle diameter of 30-100 $\mu$ m. The title resin thus obtained has an excellent ability to form a sol and good flow because of its being powdery and it forms less dust when mixed with a plasticizer because of its low fine content.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-225529

⑬ Int.Cl.<sup>1</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)9月7日

C 08 J 3/12  
// C 08 L 27:06

1 0 1

8115-4F

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

⑮ 発明の名称 粒子状ペースト加工用塩化ビニル樹脂の製造法

⑯ 特 願 平1-280477

⑰ 出 願 平1(1989)10月27日

優先権主張 ⑱ 昭63(1988)11月14日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 昭63-288605

㉑ 発 明 者 宇 久 恭 司 兵庫県高砂市高砂町沖浜町4-9-22

㉒ 発 明 者 上 田 正 博 兵庫県姫路市新在家中の町5-16

㉓ 発 明 者 村 上 哲 也 兵庫県明石市貴崎3-1-9-404

㉔ 発 明 者 廣 川 典 夫 兵庫県神戸市垂水区本多閣6-3-9

㉕ 出 願 人 鐘淵化学工業株式会社 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

㉖ 代 理 人 弁理士 朝日奈 宗太 外2名

## 明 細 書

### 1 発明の名称

粒子状ペースト加工用塩化ビニル樹脂の製造法

### 2 特許請求の範囲

- ペースト加工用塩化ビニル樹脂の水性分散液をスプレー乾燥機で乾燥・造粒させる際に、絶対湿度 0.007～0.014kg水/kg空気の空気を用い、乾燥用空気入口温度を100℃以下、乾燥用空気出口温度を53℃以下とし、水分率 0.1～0.5%で、平均粒径30～100 $\mu$ mの粒子状樹脂をうることを特徴とする粒子状ペースト加工用塩化ビニル樹脂の製造法。
- 粒子状ペースト加工用塩化ビニル樹脂の平均粒径が30～70 $\mu$ mである請求項1記載の製造法。

### 3 発明の詳細な説明

#### 〔産業上の利用分野〕

本発明は、懸濁重合または乳化重合でえられたペースト加工用塩化ビニル樹脂の水性分散液から、ゾル化性に優れた粒子状ペースト加工用塩化ビニル樹脂を製造する方法に関する。

〔従来の技術・発明が解決しようとする課題〕

ペースト加工用塩化ビニル樹脂の一般的な製造法は次のとおりである。

(I)塩化ビニルまたは塩化ビニルを主体とするモノマー混合物を、界面活性剤の存在下、懸濁重合または乳化重合させ、樹脂の水性分散液をうる。

(II)樹脂の水性分散液を噴霧乾燥し、えられた造粒体を微粉砕する。

ペースト加工用塩化ビニル樹脂は、樹脂を可塑剤中に分散させてゾルにし、そののち成形加工せしめられる。微粉砕されている理由は、樹脂を容易に可塑剤中に分散できるようにするためである。しかし、製品が微粉砕されたものであるから、製品袋の開袋時の粉塵の発生などに

よる作業環境の悪化や、粉体の自動計量供給ができないなどの問題がある。

これらの問題を解決すべく、ペースト加工用塩化ビニル樹脂を微粉砕することなく、造粒体のままで使用できるようにする試みがなされてきている。たとえば、樹脂の水性分散液を噴霧乾燥するにあたり、えられる造粒体を微粉砕しなくても容易に可塑剤中に分散するように、乾燥用空気の供給時および排風時の温度を従来法よりも下げて造粒体を製造する方法が提案されている。

しかし、排風温度を下げると、乾燥速度が遅くなり、造粒体に残留する水分が多くなるという問題が生じる。

また、造粒体の平均粒径を20 $\mu$ m程度に小さくすると乾燥速度が上がり、造粒体に残留する水分が少なくなるが(特公昭 57-5815号公報参照)、粉体特性がわるくなるという欠点がある。一方、造粒体の平均粒径を80～100 $\mu$ m程度に大きくすると、粉体特性はよくなるものの、造粒

の水性分散液がスプレー乾燥機で乾燥・造粒せしめられる。

前記ペースト加工用塩化ビニル樹脂の水性分散液は、塩化ビニルまたは塩化ビニルを主体とするモノマー混合物を、界面活性剤の存在下、懸濁重合または乳化重合することによりえられるものであり、従来からペースト加工用塩化ビニル樹脂を製造するために製造されている水性分散液と同様のものであり、このようなものであるかぎりとくに限定はない。

このようにして調製された水性分散液を乾燥・造粒するために用いるスプレー乾燥機にはとくに限定はなく、一般に使用されているものが使用されうる。このようなスプレー乾燥機の具体例としては、たとえば「スプレイ・ドライイング・ハンドブック(SPRAY DRYING HANDBOOK)」(ケイ・マスターズ(K. Masters)著、3版、1979年、ジョージ・ゴッドウィン社(George Godwin Limited)より出版) 121頁の第4.10図に記載のごとき各種スプレー乾燥機があげられ

体に残留する水分が多くなり、もう一段の乾燥工程を設ける必要が生じる(特開昭 80-120728号公報参照)。

〔課題を解決するための手段〕

本発明は、スプレー乾燥機を用いて前記のごとき、粉体特性およびゾル化性に関する問題の解消されたペースト加工用塩化ビニル樹脂を製造するためになされたものであり、ペースト加工用塩化ビニル樹脂の水性分散液をスプレー乾燥機で乾燥・造粒させる際に、絶対湿度 0.007～0.014kg水/kg空気の空気を用い、乾燥用空気入口温度を100℃以下、乾燥用空気出口温度を53℃以下とし、水分率 0.1～0.5%で、平均粒径30～100 $\mu$ mの粒子状樹脂をうることを特徴とする粉体特性およびゾル化性に優れた粒子状ペースト加工用塩化ビニル樹脂の製造法に関する。

〔実施例〕

本発明では、ペースト加工用塩化ビニル樹脂を、

スプレー乾燥機でペースト加工用塩化ビニル樹脂の水性分散液を造粒する際、まず水性分散液がスプレー乾燥機内のアトマイザーで噴霧され、ついで乾燥せしめられて造粒体が製造され、系外に取出される。このときの乾燥温度が高いほど、えられた造粒体を可塑剤中に分散させるのに要する時間は長くなる。

本発明においては、前記水性分散液をスプレー乾燥機で乾燥・造粒させる際に、絶対湿度 0.007～0.014kg水/kg空気、好ましくは 0.008～0.012 kg水/kg空気の空気が乾燥に用いられ、該乾燥用空気の入口温度を100℃以下、好ましくは80℃以上、出口温度を53℃以下、さらには50℃以下、好ましくは40℃以上になるようにされる。

入口温度とは、乾燥機入口における乾燥用空気の温度のことであり、出口温度とは、乾燥機出口における空気の温度のことであり、通常の温度計で測定された温度である。

なお、入口温度が 100℃になるように設定して 1～7 日間程度運転すると、実際の温度は 100±1℃の範囲で変動するが、このばあいの温度は 100℃とする。また、出口温度が 50℃になるように設定して 1～7 日間程度運転すると実際の温度は 50±1℃の範囲で変動するが、このばあいの温度は 50℃とする。

前記絶対湿度が 0.007kg水/kg空気より低い空気のばあい、水性分散液の乾燥という点からは好ましいが、顆粒平均径が小さいばあい乾燥しすぎる、一方、0.014kg水/kg空気より高くなると造粒体に残留する水分が多くなり、この樹脂を用いて調製されるゾルの水分率も高くなり、後述するように良好な特性を有するゾルがえられなくなったり、そのゾルから製造するフィルムの表面状態がわるくなったりする。

なお、前記絶対湿度は、セラミック湿度計（たとえば日本カノマックス特製のモデル 6802）を用いて測定すればよい。たとえば、絶対湿度がそれぞれ 0.008kg水/kg空気および 0.012

kg水/kg空気になるように設定して 1～7 日間程度運転すると実際の絶対湿度はそれぞれ

0.008±0.0005kg水/kg空気および 0.012±0.0005kg水/kg空気の範囲で変動するが、このばあいの絶対湿度はそれぞれ 0.008kg水/kg空気および 0.012kg水/kg空気とする。

前記乾燥用空気入口温度が 100℃をこえたり、出口温度が 53℃をこえたりすると、えられる造粒体を可塑剤中に分散させるのに要する時間が長くなる。

なお、スプレー乾燥機が大きいばあい、たとえば増長が 5m をこえるようなばあいには、造粒体の滞留時間がどうしても長くなるため、排風温度を 50℃程度におさえるのが、えられる造粒体の可塑剤中への分散性などの点から好ましい。

造粒体を可塑剤中に分散させる時間を短くするという観点からは、乾燥温度は低い方が好ましいが、これにより乾燥に要する空気量は増大し、とくに乾燥用空気の湿度が高いばあい、造

粒体に残留する水分が多くなり、前記と同様に良好な特性を有するゾルがえられにくくなったりしやすくなるため、過度に低温にしない方が好ましい。

なお、造粒体に残留する水分率と造粒体の可塑剤への分散の難易との関係に関する本発明者らの検討の結果、造粒体の残留水分率が 0.1%未満ではゾル化性がわるくなり、0.5%をこえると製造されるゾルの水分が多くなり、ゾルの粘度などに悪影響がでやすくなることが判明している。それゆえ、造粒体の水分率が 0.1～0.5%になるように乾燥機を運転することが好ましく、このようにすることによりゾル化性に優れ、物性の良好なゾルを与える粒子状ペースト加工用塩化ビニル樹脂（造粒体）が安定してえられる。造粒体の水分率は、カールフィッシャー水分計、赤外線水分計などを用いて測定すればよい。

つぎに、造粒体の大きさであるが、造粒体の径は粉体特性の向上という観点からすれば大き

い方が好ましいが、乾燥しやすくするという観点からは小さい方が好ましく、造粒体の平均粒径が 30～100 $\mu$ m、さらには 30～80 $\mu$ m、とくには 30～70 $\mu$ m のばあいには粉体特性と乾燥性の両者を満足させることができる。

このようにして従来から使用されている微粉砕されたペースト加工用塩化ビニル樹脂と同程度のゾル化性を有し、該樹脂が有する開袋時の粉塵の発生などによる作業環境の悪化や粉体の自動計量供給ができないなどの問題の解決された平均粒径 30～100 $\mu$ m、水分率 0.1～0.5%、粉体特性の指標の一つである安息角が 30～35度程度であり、後述のゾル中未分散物の大きさ測定法で評価したばあいには、未分散物の大きさが通常 50 $\mu$ m 程度以下のごとき特性を有する粒子状ペースト加工用塩化ビニル樹脂が製造される。

つぎに本発明の方法を実施例にもとづき説明する。

なお、ゾル特性、造粒体の平均粒径および安息角は下記の方法で評価した。

## (ゾル中の未分散物の大きさ)

造粒体 500g とジオクチルフタレート 325g とを5lのホバートミキサー(鶴品川工業所製、5DMV型)に入れ、25℃でフックベラで自転141rpm、公転87rpmの速度で10分間混合攪拌し、ゾルを製造する。ゾル中の未分散物の大きさをJIS K 5400「塗料一般試験方法」4.4つぶの試験の方法で測定し、A法で判定する。すなわち、つぶゲージのみぞにゾルを注ぎ込み、スクレーパーでしごいて、みぞの中に厚さが100 $\mu$ mから0 $\mu$ mまで連続して変化するようにしてゾルの層を作り、つぶが現れた部分の層の厚さを読んで、ゾルの中に存在するつぶの渠塊の直径の大きさを推定する。

## (フィルム中の未分散物の個数)

クリアランスが152 $\mu$ mのフィルムアブリケータを用い、「ゾル中の未分散物の大きさ」測定に用いたゾルをガラス板上にのぼし、これを200℃のオープン中に4分間入れてゲル化させてフィルムを作製する。このフィルムから縦横

温度が45℃になるように乾燥用空気量を設定した。また、回転円盤の回転数は12000 rpmとした。その他の条件ならびに造粒体の特性、ゾル中の未分散物の大きさ、さらに該ゾルからのフィルム中の未分散物の個数の評価結果を第1表に示す。

なお、造粒体の水分測定は、カールフィッシャー水分計(京都電子工業㈱のMKA-3P型)で行なった。また、乾燥用空気の湿度は日本カノマックス㈱製のモデル6802により測定した。

## 実施例2

乾燥に用いた空気の絶対湿度を0.012 kg水/kg空気とした他は、実施例1と同じ方法で造粒体を製造し、評価した。結果を第1表に示す。

## 実施例3

乾燥に用いた空気の絶対湿度を0.008 kg水/kg空気とした他は、実施例1と同じ方法で造粒体を製造し、評価した。結果を第1表に示す。

## 比較例1

乾燥に用いた空気の絶対湿度を0.022 kg水/kg

3 cm × 3 cmの試料を切取り、試料中のフィッシュアイを肉眼で見てかぞえる。

## (造粒体の平均粒径)

100 $\mu$ m以上は篩で分級し、それ以下はコーンターカウンターで粒径分布を測定し、平均粒径を求める。

## (安息角)

鶴品川粉体工学研究所製、パウダーテスターで測定する。

## 実施例1

ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダをベースト加工用塩化ビニル樹脂100部(重疊部、以下同様)に対して1部含有する固形分濃度47%のベースト加工用塩化ビニル樹脂の水性分散液を、回転円盤式のアトマイザー(直径8.4 cm)を有するスプレー乾燥機(塔径2.75 m、塔長は直胴部が3.0 m、円錐部が2.2 m、円錐部角部が80度)で乾燥・造粒した。乾燥に用いた空気は除湿機を通して絶対湿度を0.01 kg水/kg空気としたのち加熱し、80℃で乾燥機に供給し、出口の

kg空気とした他は、実施例1と同じ方法で造粒体を製造し、評価した。結果を第1表に示す。

第1表に示したように、えられた造粒体の水分率は1%をこえており、この造粒体から製造したゾルは、つぶゲージにのぼしてもゾル層の表面が平滑にならず、未分散物の大きさは測定できなかった。また、このゾルからフィルムを製造したが、正常なフィルムにならなかった。これはゾルを加熱した際にゾルに含まれる水が蒸発し、その痕跡が残ったためと考えられる。

## 比較例2

乾燥に用いた空気の絶対湿度を0.006 kg水/kg空気とした他は、実施例1と同じ方法で造粒体を製造し、評価した。結果を第1表に示す。

[以下余白]

第 1 表

実 施 例 番 号	1	2	3	比較例 1	比較例 2
乾燥用空気絶対湿度 (kg水/kg空気)	0.01	0.012	0.008	0.022	0.008
乾燥用空気入口温度 (℃)	80	80	80	80	80
乾燥用空気出口温度 (℃)	45	45	45	45	45
乾燥用空気量 (Nm <sup>3</sup> /hr)	880	880	880	880	880
水性分散液供給量 (kg/hr)	30	30	30	30	30
回転円盤回転数 (rpm)	12000	12000	12000	12000	12000
造粒体水分率 (%)	0.12	0.45	0.11	1.05	0.08
造粒体平均粒径 D <sub>50</sub> (μm)	45	45	45	45	45
造粒体安息角 (deg)	33	32	33	32	33
ゾル中の未分散物の大きさ (μm)	25	25	30	*1	80
フィルム中の未分散物数 (個)	0	0	0	*2	50

〔注〕\*1: つぶゲージにのばしたゾルの層の表面が平滑にならず、未分散物の大きさは測定できなかった。

\*2: 正常なフィルムにならなかった。

第 1 表の実施例 1～3 および比較例 1～2 の結果から、乾燥に用いる空気の湿度を 0.007～0.014kg水/kg空気に調湿することにより、ゾル中の未分散物の大きさを 50μm 以下にすることができ、またフィルム中の未分散物をなくすることができることがわかる。また、比較例 2 のばあい、実施例 1 と比べ、未分散物の数が著しく増加していることがわかる。

#### 実施例 4

乾燥用空気の入口温度を 70℃、出口温度を 40℃とした他は実施例 1 と同じ方法で造粒体を製造し、評価した。結果を第 2 表に示す。

#### 実施例 5

乾燥用空気の入口温度を 90℃、出口温度を 45℃とした他は実施例 1 と同じ方法で造粒体を製造し、評価した。結果を第 2 表に示す。

#### 実施例 6

乾燥用空気の入口温度を 90℃、出口温度を 50℃とした他は実施例 1 と同じ方法で造粒体を製造し、評価した。結果を第 2 表に示す。

#### 比較例 3

乾燥用空気の入口温度を 110℃、出口温度を 55℃とした他は実施例 1 と同じ方法で造粒体を製造し、評価した。結果を第 2 表に示す。

#### 比較例 4

乾燥用空気の入口温度を 80℃、出口温度を 55℃とした他は実施例 1 と同じ方法で造粒体を製造し、評価した。結果を第 2 表に示す。

#### 比較例 5

乾燥用空気の入口温度を 110℃、出口温度を 45℃とした他は実施例 1 と同じ方法で造粒体を製造し、評価した。結果を第 2 表に示す。

〔以下余白〕

第 2 表

実 施 例 番 号	4	5	6	比較例 3	比較例 4	比較例 5
乾燥用空気絶対湿度 (kg水/kg空気)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
乾燥用空気入口温度 (℃)	70	90	90	110	80	110
乾燥用空気出口温度 (℃)	40	45	50	55	55	45
乾燥用空気量 (Nm <sup>3</sup> /hr)	1280	850	830	940	1500	510
水性分散液供給量 (kg/hr)	30	30	30	30	30	30
回転円盤回転数 (rpm)	12000	12000	12000	12000	12000	12000
造粒体水分率 (%)	0.22	0.21	0.19	0.20	0.20	0.21
造粒体平均粒径 D <sub>50</sub> (μm)	45	45	45	45	45	45
造粒体安息角 (deg)	33	33	33	33	33	33
ゾル中の未分散物の大きさ (μm)	25	30	30	100	85	100
フィルム中の未分散物数 (個)	0	1	1	100個以上	100個以上	100個以上

第 2 表の実施例 4 ~ 6 および比較例 3 ~ 5 の結果から、乾燥用空気の入口温度を 100℃以下、出口温度を 53℃以下にすることにより、ゾル中の未分散物の大きさは 50μm 以下にすることができ、またフィルム中の未分散物を実質的になくすることができることがわかる。

#### 実施例 7

ラウリル硫酸ソーダをペースト加工用塩化ビニル樹脂 100部に対して 1部含有する固形分濃度 49% のペースト加工用塩化ビニル樹脂の水性分散液を用い、回転円盤の回転数を 8000rpm とした他は実施例 1 と同じ方法で造粒体を製造し、評価した。結果を第 3 表に示す。

#### 比較例 6

回転円盤の回転数を 22000rpm とした他は実施例 7 と同じ方法で造粒体を製造し、評価した。結果を第 3 表に示す。

#### 比較例 7

回転円盤の回転数を 8000rpm とした他は実施例 7 と同じ方法で造粒体を製造し、評価した。

結果を第 3 表に示す。

[以下余白]

第 3 表

実 施 例 番 号	7	比較例 6	比較例 7
乾燥用空気絶対湿度 (kg水 / kg空気)	0.01	0.01	0.01
乾燥用空気入口温度 (℃)	80	80	80
乾燥用空気出口温度 (℃)	45	45	45
乾燥用空気量 (Nm <sup>3</sup> / hr)	880	880	880
水性分散液供給量 (kg / hr)	30	30	30
回転円盤回転数 (rpm)	8000	22000	6000
造粒体水分率 (%)	0.22	0.20	0.73
造粒体平均粒径 D <sub>50</sub> (μm)	80	25	80
造粒体安息角 (deg)	35	40	32
ソル中の未分散物の大きさ (μm)	35	20	70
フィルム中の未分散物数 (個)	0	0	10

第3表の実施例7の結果から、本発明の製法によりえられる造粒体は安息角が小さく、取扱いやすい造粒体であることがわかる。

なお、粉体工学の分野において、安息角が粉体の取扱いやすさの指標としてよく用いられており、粉体の自動供給ができている塩化ビニル樹脂のばあい、安息角は35度以下である。したがって、粉体特性に関しては、安息角が35度以下のペースト加工用塩化ビニル樹脂を粉体特性が良好であると判定した。

#### 〔発明の効果〕

本発明の方法によりえられる粒子状ペースト加工用塩化ビニル樹脂は、ソル化性に優れ、粉粒体であるため流れ性がよく、微粉が少ないため可塑剤との混合時の粉塵発生の問題も少ないものである。

特許出願人 鐘淵化学工業株式会社  
代理人弁理士 朝日奈宗太 ほか2名